

**SHEET FOR AQUEOUS INK RECORDING**

Patent Number: JP63160875  
Publication date: 1988-07-04  
Inventor(s): HAYAMA KAZUhide; others: 01  
Applicant(s): MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD  
Requested Patent: JP63160875  
Application Number: JP19860310608 19861225  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B41M5/00; D21H5/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To achieve clear printing excellent in water resistance of a recorded matter and free of bleeding, by coating the face side of a base with a composition comprising as a main constituent a mixture of a cationic synthetic resin, a cellulose derivative and the like, followed by drying.

**CONSTITUTION:** A sheet for aqueous ink recording is produced by coating the face side of a base sheet with a composition comprising as a main constituent a mixture of (A) a cationic synthetic resin, (B) a cellulose derivative, (C) a partially or completely saponified polyvinyl alcohol, a partially or completely saponified product of a copolymer resin of 20-100 wt.% of vinyl acetate with 80-0 wt.% of other polymeric monomer or a derivative thereof, and/or (D) a homopolymer or copolymer resin of N-vinyl pyrrolidone, followed by drying. The mixing ratio of the mixture is (A) 10-90 wt.%, (B) 1-30 wt.%, (C) 0-89 wt.% and (D) 0-89 wt.%, with the weight ratio of (A)/(B)/[(C)+(D)] being 90-10/1-30/9-89.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-160875

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和63年(1988)7月4日  
B 41 M 5/00 B-6906-2H  
D 21 H 5/00 Z-7633-4L  
// B 41 J 3/04 1 0 1 Y-8302-2C 審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 水性インク記録用シート

⑯ 特 願 昭61-310608

⑰ 出 願 昭61(1986)12月25日

⑱ 発 明 者 葉 山 和 秀 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化ファイン株式会社  
開発研究所内

⑲ 発 明 者 山 下 彰 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化ファイン株式会社  
開発研究所内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷 正久 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

水性インク記録用シート

2. 特許請求の範囲

1). (A) カチオン系合成樹脂10～90重量%、及び(α)セルロース誘導体1～30重量%、及び(C)部分又は完全ケン化ポリビニルアルコール又は酢酸ビニル20～100重量%と他の重合性単量体80～0重量%との共重合樹脂の部分又は完全ケン化物0～89重量%、及び/又は(D)N-ビニルピロリドンの単一重合樹脂又は他の重合性単量体との共重合樹脂0～89重量%(但し、(C)と(D)成分の和は9～89重量%)からなる混合物を主剤とする組成物を、支持体シートの表面に塗布し、乾燥して支持体上に樹脂被膜層を設けたことを特徴とする水性インク記録用シート。

2). (β)のセルロース誘導体が低級アルキルセルロースであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の水性インク記録用シート。

3). (θ)のセルロース誘導体が特に低級ヒドロキシアシルアルキルセルロースであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の水性インク記録用シート。

4). 水性インク記録用シートがインク・ジェット記録用シートであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の水性インク記録用シート。

5). 水性インク記録用シートがX-Yプロッター記録用シートであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の水性インク記録用シート。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は水性インクを用いる記録用シートに関し特にインクジェット記録方式により高画質のカラー画像が得られる紙、プラスチックフィルム、合成紙、金属シートなどを基材とするインクジェット記録用シートに関するものである。

インクジェット記録方式は騒音がなく、現像、

定着プロセスを必要とせず、高速記録ができ、かつ容易に多色カラー記録が行えることから、ファクシミリ、ワードプロセッサ、端末プリンターなどに近年急速に普及しつつある。とりわけ、カラーディスプレイからカラーハードコピーを作成するインクジェット記録方式によるカラープリンターの開発が進んでいる。インクジェットカラープリンターは、7色の表現色（黄、マゼンダ、シアン、赤、緑、紫、黒）を用いたカラーグラフィクス分野を始めとして、最近ではグラビア印刷或いは強塩写真に近い高画質を得るフルカラーコピー、所謂ビクトリアルコピーを作成する高解像度のカラープリンターが開発されている。

#### 〔従来技術〕

インクジェット記録には、普通紙（PPC）を使用出来る利点がある。しかしながら、多色カラー記録に適したインクジェット記録用紙としては、一般の普通紙では満足されていないのが実情である。

インクジェット記録用シートに要求される基本

ト形状もいびつになり、その結果解像度が悪化する。加えて、インクが紙層内部に深く浸透する傾向があり色濃度とその鮮明度が低下する。

更に最近の多色カラー記録による高画質を得る場合には、各色のインクが記録シートの同一箇所、若しくは近辺に短時間で付着するためにインク吸収性と共に、特にインク吸収容量が大きいことが要求される。さもないと未吸収のインクが流れ出し（フロー）、その結果、鮮明な画像は得られないのみか、汚れ発生の原因ともなる。

インクジェット記録紙としては、上質紙などの普通紙を基本的に使用することが出来るが、記録紙を製造する当業者が記録方式やその条件あるいはインクに合わせてサイズ度、透気度、緊度、平滑度、水中伸度などの紙の諸物性値を適合させているのが実情である。一方、最近の傾向である高画質のカラー記録を得るためにはこれらの紙物性の制御のみでは不可能であり、前述の基本的要求項目を充たした記録性を得るために、シート表面にコート層を設け、顔料、バインダーなどを最適

的性能は、

- 1 ドット形状が円形で且つにじみなどの拡がりがなく、ドット周辺がシャープで解像度が高いこと。
- 2 ドット色濃度が高く、鮮明度が良いこと。
- 3 インクの吸収速度が速く乾燥性に優れ、且つインクの吸収量が多く、インクのドットが重なった時、後から付着するドットが流れ出さぬなどの多色カラー記録性が良いこと。
- 4 インクジェット記録物の耐水性がよく、水に濡れた時に記録されたインクがにじんだり、流れ出したりしないこと。
- 5 記録後の寸法変化が小さく、カール、波打ち、変形が無いこと。

などが挙げられる。

なかんずく、インクの乾燥性を支配するインクの吸収性とドットの拡がり（参み）という相反する性質を両立することが当業者間での技術的課題となつている。即ち、記録用紙のインクの吸収性が速いと一般にドットの拡がりが大きくなりドット

化したコート紙タイプのインクジェット記録紙が検討されている。しかしながら、まだ記録性能は勿論記録部の耐水性、耐候性、寸法安定性などの点で満足出来る高画質用のインクジェット記録用紙は存在していないのが実情である。最近の傾向として、紙のみならず含浸紙、プラスチックフィルム、合成紙、金属シートなどの耐水性シートや透明シートなどを基材シートとして用いる要求がある。例えば、具体的にはパーソナルコンピュータのカラーディスプレイ化が進むに従い、カラーハードコピーをOHP（オーバーヘッドプロジェクター）に使用するためのインクジェット記録が可能な透明フィルムが要望されている。しかしながら、OHPフィルムに使用されるポリエステルなどのプラスチックフィルムは、紙基材と異なつて疎水性であり水性インクの吸収性が全く無いことから使用出来ない。他の含浸紙などの紙加工物、合成紙、金属シートなども同様である。

この様な新しい基材を基材とするインクジェット記録シートの開発には従来の普通紙やコート紙

の製造概念に基づいた取り組み方では技術的に限界があつた。

更に、インクジェット用インク溶剤としては通常水のみでは蒸発により噴射ノズルに目づまりを生じるため、水にポリアルキレングリコールや保湿剤を配合し乾燥による目づまりを生じないように種々工夫をしている。このことが逆に合成樹脂フィルム等の記録シートに記録させた場合、インクの乾燥性を更に悪くする原因となつている。

上記記載の如く記録用シート特にポリエステル等透明な合成樹脂フィルムに如何にインクジェットによるインク滴を鮮明にくつきりと付着させ、かつすみやかに吸収乾燥させるかが当分野における最重要な問題である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明はインクジェットの利点である多色フルカラーコピーを鮮明にくつきりと記録させることができるとともに、インクの吸収乾燥性に優れ、かつインクジェット記録物の耐水性がよく、水に濡れた時に記録されたインクがにじんだり、流れ

は他の重合性単量体との共重合樹脂から成る混合物を主剤とする樹脂組成物を、支持体シートの表面に塗布し、乾燥して支持体上に樹脂被膜層を設けた水性インク記録用シートなる発明(特願昭61-1673)を出願した。この記録シートは、インク乾燥性、記録の鮮明性、記録の耐水性に秀れた物であるが、近年ハード機器の進歩が著しくハイスピード化している為に、インク乾燥性のより短縮化の向上が要求されている。

これらの要求に答えるべく本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、本発明に到つた。本発明の記録シートは、インク滴の吸収乾燥性が非常に良好でインク滴のひろがりがなく、また内部に深く浸透しないためにインク滴が鮮明でくつきりとした像として得られるというインクジェット記録性に秀れる。また樹脂組成物中のカチオン系の合成樹脂が水性インクを取りこむので記録自体の耐水性も良好で記録用シート自体の記録後の変形も認められない。更にカチオン系の合成樹脂が電解質ポリマーであるため帯電防止性も良好でほこり等が付

出したりしない水性インク記録用シートを提供するものである。

〔問題点を解決する手段〕

本発明は、カチオン系の合成樹脂、及びセルロース誘導体、及び部分又は完全鹼化ポリビニルアルコール、または酢酸ビニルと他の重合性単量体との共重合樹脂の部分又は完全鹼化物、またはそれらの誘導体、及び／又はN-ビニルピロリドンの単一重合樹脂、または他の重合性単量体との共重合樹脂から成る混合物を主剤とする組成物を、支持体シートの表面に塗布し、乾燥させて支持体上に樹脂被膜層を設けることにより水性インクの吸収性を良好とし、水性インク記録物の耐水性に優れた、にじみのない鮮明な印刷を与えるものである。

本発明者らは以前にカチオン系の合成樹脂、及び部分又は完全鹼化ポリビニルアルコール、又は酢酸ビニルと他の重合性単量体との共重合樹脂の部分又は完全鹼化物、又はそれらの誘導体、及び／又はN-ビニルピロリドンの単一重合樹脂、又

層しないという特徴がある。

〔発明の構成〕

本発明は、(A)カチオン系の合成樹脂、及び(B)セルロース誘導体、及び(C)部分又は完全鹼化ポリビニルアルコール又は酢酸ビニル20～100重量%と他の重合性単量体80～0重量%との共重合樹脂の部分又は完全鹼化物またはそれらの誘導体、及び／又は(D)N-ビニルピロリドンの単一重合樹脂、または他の重合性単量体との共重合樹脂から成る混合物を主剤とする組成物を、支持体シートの表面に塗布し、次いで乾燥して支持体上に樹脂被膜層を設けた水性インク記録用シートを提供するものである。

〔カチオン系合成樹脂〕

本発明の(A)成分のカチオン系合成樹脂は、第4級アンモニウム塩の官能基を有する合成樹脂であつて、例えば次の(i)および(ii)のものが挙げられる。

(i) 窒素の孤立電子対が共役していない第3級窒素原子を有する重合性単量体10～100重量%と、他の重合性単量体90～0重量%との重合

体樹脂に、ハロゲン化アルキル、ハロ酢酸エステル、ルイス酸等を、該重合体樹脂の第3級窒素原子含有重合性単体の0.1～1.0g当量と反応させて前記重合体樹脂の第3級窒素原子を4級化させた樹脂、或は、窒素の孤立電子対が共役していない第3級窒素原子を有する重合性単体をあらかじめハロゲン化アルキル、ハロ酢酸エステル、ルイス酸等で四級化したのち、他の重合性単体と重合させて得られる樹脂。

上記窒素の孤立電子対が共役していない第3級窒素原子を有する重合性単体としては、例えばN,N-ジメチルアミノエテル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエテル(メタ)アクリレート、N,N-ジブチルアミノエテル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート等、又はN,N-ジメチルアミノエテル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミ

ビニルピリジン、メチルビニルピリジン、エチルビニルピリジン等の一般式

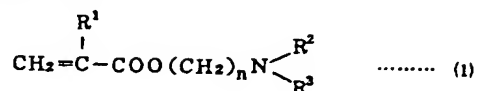


(式中Rは水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。)

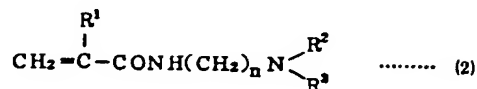
で表わされるピリジン系モノマーの1種又は2種以上の混合物がある。

他の重合性単体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートの如きアルキル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル等が挙げ

られる一般式



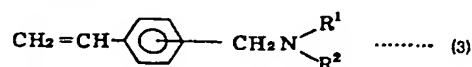
又は



(上記式(1)及び(2)中のR<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は各々炭素数1～4のアルキル基、nは1～4の数を示す。)

で表わされる(メタ)アクリル系モノマー；

ジメチルアミノメチルスチレン、ジエチルアミノメチルスチレン、ジブチルアミノメチルスチレン等の一般式



(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々炭素数1～4のアルキル基を示す。)

で表わされるスチレン系モノマー；

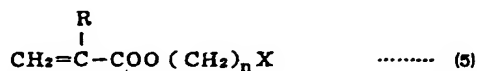
られる。

そして、ハロゲン化アルキルとしては、塩化メチル、塩化エチル、塩化ブチル、塩化ベンジル、3-ニクロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド等が、ハロ酢酸エステルとしてはモノクロロ酢酸メチル、モノクロロ酢酸エチル等が利用できる。また、ルイス酸としては、塩化水素、臭化水素、炭化水素等のハロゲン化水素、硝酸、硫酸、炭酸等の鉱酸、酢酸等の有機カルボン酸等が挙げられる。

(iii) 共有結合ハロゲン原子を有する重合性単体1.0～100重量%と、他の重合性単体90～0重量%との重合体樹脂に第3級アミンを、該重合体樹脂の共有結合ハロゲン原子含有重合性単体の0.1～1.0g当量と反応させて第4級アンモニウム塩基を導入した樹脂。

共有結合ハロゲン原子含有重合性単体としては、塩化アリル、臭化アリル、炭化アリル等のアリルハライド、クロロメチルスチレン、ブromoメチルスチレン、ヨードメチルスチレン等のビニル

ベンジルハライド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の3-ハロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、クロロメチル(メタ)アクリレート、クロロエチル(メタ)アクリレート、ブロモブチル(メタ)アクリレート等の一般式



(式中Rは水素原子又はメチル基、Xは塩素、臭素、炭素、nは1~4の数を示す。)

で表わされるω-ハロアルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

また、他の重合性単量体としては、(i)と同一のものが使用でき、第3級アミンとしてはトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

これら(i)、及び(ii)の樹脂において、前駆体の重合体樹脂を得る塩素の孤立電子対が共役していない第3級塩素原子含有重合性単量体又は共有結合ハロゲン原子含有重合性単量体は10~100重

る。

次に、本発明の(A)成分のカチオン系合成樹脂の製法について説明する。本発明のカチオン系樹脂の成分となる所定の単量体と、場合によりこれらと共重合可能な他の単量体を親水性ないし水混和性溶媒中で公知の溶液重合法により、例えば該単量体を溶媒に溶解させ重合開始剤を加え攪拌加熱して重合させて先ず前駆体である重合体を作る。

次に、この重合体を所定の変性剤で変性して本発明のカチオン性重合体とする。或は、カチオン系樹脂の成分となる所定の単量体を先に所定の変性剤で変性したのち、これらと共重合可能な他の単量体と重合して本発明のカチオン性重合体とすることもできる。必要に応じて、水又はその他の溶媒を加えて所定濃度の該カチオン性重合体溶液を得ることができる。

上記重合時に用いられる親水性ないし水混和性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタ

ノール、好ましくは20~90重量%であり、他の重合性単量体は90~0重量%、好ましくは90~20重量%の割合で用いられる。

また、この発明の孤立電子対が共役していない第3級塩素原子又は共有結合ハロゲン原子を有する重合体樹脂の原料の塩素の孤立電子対が共役していない第3級塩素原子又は共有結合ハロゲン原子を有する重合性単量体に対し、ハロゲン化アルキル、ハロ酢酸エステル、ルイス酸、或いは第3級アミンは0.1~1.0当量、好ましくは0.2~1.0当量の割合で用いられる。

前駆体樹脂中の塩素の孤立電子対が共役していない第3級塩素原子又は共有結合ハロゲン原子含有重合性単量体の量が少なすぎると水性インクの吸収乾燥性が不十分となる。逆に多すぎると水性インクがにじみ、鮮明な印刷を得ることができない。また、他の重合性単量体の割合が前記量より少ないと、水性インクのにじみがでて、鮮明な印刷を得ることができない。逆に多すぎると塗工膜が疎水化され、水性インクの吸収乾燥性が悪くな

る。第2級ブタノール、ジアセトンアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、セロソルブアセテート等のエステル類が挙げられる。この親水性溶媒は、最終生成樹脂溶液中に含まれていても、またあとで水洗滌により完全に除去されてもよい。

重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、第3級ブチルパーオキシド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソジメチルバレロニトリル、トリアゾベンゼン、フェニルアゾトリフェニルメタン、1,1-アゾビス(2-メチル-2-プロピル)エーテル等のアゾ化合物が単独で或いは併用して用いられる。このようにして得られる重合体の分子量は1000~1,000,000好ましくは5,000~100,000である。

このようにして得られた未変性の重合体を変性するには、未変性の重合体と変性剤とを混合撈拌するだけでよく、また前記親水性ないし水混和性溶媒及び／又は水の存在下に行なうこともできる。

反応温度は溶媒を用いる場合はその溶媒の沸点にもより異なるが10～120℃、特に好ましくは30～90℃であり、反応時間は通常1～10時間とすることができるが、変性化率を上げるためには3時間以上反応時間をとることが好ましい。

(セルロース誘導体)

本発明の(B)成分のセルロース誘導体について述べる。本発明に用いるセルロース誘導体としては、例えばセルロース粉末、メチルセルロース、エチルセルロースなどの低級アルキルセルロース類、ベンジルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのヒドロキシ低級アルキルセルロース類、エチルヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシプロピルセルロース、セルロースのメチル、エチルなどのアルキルエーテル、ベンジルエーテル類、カルガ

キシメチルセルロース、セルロースの硝酸、硫酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸その他高級脂肪酸エステル類などが挙げられるが、このうちメチルセルロース、エチルセルロースなどの低級アルキルセルロース類、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのヒドロキシ低級アルキルセルロース類が、インク乾燥性、記録の鮮明性、塗膜の均一性、塗膜の透明性、塗工液の調製のし易さの点から特に好ましい。

(ポリビニルアルコール及び／又はポリビニルピロリドン)

本発明の(C)成分の部分又は完全鹼化ポリビニルアルコール、または酢酸ビニル20～100重量%と他の重合性単量体例えばエチレン80～0重量%との共重合樹脂の部分又は完全鹼化物について述べる。本発明に用いる部分又は完全鹼化ポリビニルアルコール、または酢酸ビニルと他の重合性単量体との共重合樹脂の部分又は完全鹼化物の鹼化物の鹼化度としては60モル%以上が好ましく、特に70モル%以上がより好ましい。鹼化度

が60モル%未満だとインク乾燥性が不十分でカチオン系合成樹脂との相溶性も悪く塗膜化した時に白化を起す。また部分又は完全鹼化ポリビニルアルコール、または酢酸ビニルと他の重合性単量体との共重合樹脂の部分又は完全鹼化物の分子重としては5千～15万が好ましく、特に1万～10万がより好ましい。こうしたポリビニルアルコールは市販の各種のものが利用可能である。

次に、本発明の(D)成分のN-ビニルピロリドンの単一重合樹脂、または他の重合性単量体との共重合樹脂について述べる。本発明に用いるN-ビニルピロリドンの単一重合樹脂、または他の重合性単量体との共重合樹脂としては、ビニルピロリドンの単一重合物、ビニルピロリドンと酢酸ビニル等との共重合物などが好ましく、分子重としては5千～10.0万が好ましく、特に1万～8.0万がより好ましい。こうしたポリビニルピロリドン系樹脂は市販の各種のものが利用可能である。

(A)カチオン系合成樹脂と、(B)セルロース誘導体、及び(C)部分又は完全鹼化ポリビニルアルコール、

または酢酸ビニルと他の重合性単量体との共重合樹脂の部分又は完全鹼化物、及び／又は(E)N-ビニルピロリドンの単一重合樹脂、または他の重合性単量体との共重合樹脂との配合割合は、(A)が10～90重量%、(B)が1～30重量%、(C)が0～89重量%、(D)が0～89重量%であり、かつ(A)/(B)/[(C)+(D)]が90～10/1～30/9～89重量比、より好ましくは80～20/1～20/19～79重量比であることが望ましく、(B)成分が1重量%より少ないと飛躍的なインクの乾燥性が望めず、逆に30重量%より多くなると、塗工液が高粘度となつて取り扱いにくく、また均一な塗膜を得るのが困難で、塗膜が白化してくる。また(C)成分と(D)成分の和が9重量%より少ないとインクの乾燥性、鮮明性がより向上した記録を得がたく、逆に(C)成分と(D)成分の和が89重量%より多くなると塗膜の耐水性が不十分で、インクのにじみが出て鮮明な記録を得ることができない。

本発明は上述の如く(A)カチオン系合成樹脂、及び(B)セルロース誘導体、及び(C)部分又は完全鹼化

ポリビニルアルコール、または酢酸ビニルと他の重合性単量体との共重合樹脂の部分又は完全鹼化物、及び／又は(N)N-ビニルピロリドンの単重合樹脂、または他の重合性単量体との共重合樹脂を併用することにより良好な記録が得られるのであり、(A)成分のみを用いた場合にはインク乾燥性が今一步であり、色にじみ、ダマの発生がある。(B)成分のみを用いた場合には、塗工時塗膜が白化するし、記録時インクが塗膜内部に浸透してしまい鮮明で良好な記録を得ることはできない。また(C)成分及び／又は(D)成分のみを用いた場合には塗工時塗膜にハジキが出たり、塗膜白化、耐水性不足で、記録時インクのにじみ、ダマが発生するなど良好な記録を得ることはできない。

#### (任意成分)

上記樹脂組成物以外に、塗膜状態等を改良するため、高級アルコールエトキシレート等の非イオン界面活性剤や、カチオン系界面活性剤、両性系界面活性剤、シリコン樹脂、優潤剤、他の電解質ポリマー、添加剤(例えばクレー、炭カル等の

性ボールペン、水性インクフェルトペンなどを用いるX-Yプロッター用フィルムとしても最適である。特にX-Yプロッターを用いてOHP(オーバーヘッドプロジェクター)シートを作成する場合に現在は普通紙の描画に使用されているカラー水性ペンを油性ペンに取り換えて描画しているというのが実情であるが、本発明の記録用シートを用いれば、従来使用の水性ペンでその儘描画出来、複雑なペンの取換作業を一挙に解消するものである。

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら制限されるものではない。なお、例中の部、%は重量基準である。

#### (A) カチオン系合成樹脂の製造例

##### 樹脂 I

フラスコ内にN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート80部(0.51g当量)、メチルメタクリレート10部、シクロヘキシルメタクリレート10部、イソプロパノール100部及び2,2'-

ファイラーや、シリカゾル、アルミナゾル等のコロイドゾル)等を加えることは何らさしつかえない。

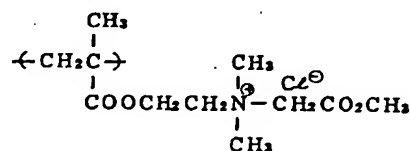
#### (記録用シート)

記録層形成用樹脂組成物の塗工はエアーナイフコート、ブレードコート、バーコート、グラビアコート、カーテンコート、ロールコート、スプレーコート法等によつてポリエチレンテレフタレートフィルム等の基材上に行ない、溶媒乾燥後記録層を基材シートの上に形成させる。記録層の塗工量は1~20g/m<sup>2</sup>、好ましくは2~10g/m<sup>2</sup>の範囲である。基材シートとしてはプラスチックフィルム、合成紙、サイズ度、透気度、平滑度等を調節した紙及びバリアーコーティング層を樹脂塗工成いは熱可塑性樹脂の押し出しコーティング等により設けた紙加工物、樹脂含浸紙、金属シート等を使用する。これらの基材シートには記録層の接着性を上げる為の場合により基材にアンカーコートを施す場合がある。

本発明の水性インク記録用シートは水性インクで描画する版下作成用などの製図フィルムや、水

アゾビスイソブチロニトリル0.5部を仕込み、窒素雰囲気下80℃で6時間重合反応を行なつた。

次いで水冷しモノクロ酢酸メチル16.3部(0.15g当量)及び水126部を添加し、滴下後室温状態で1時間攪拌し、更に70℃に昇温して6時間攪拌して樹脂Iを得た。このメタクリル系樹脂は、次のユニット



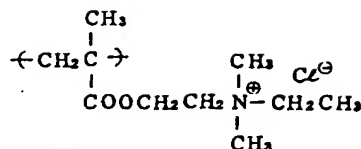
を分子鎖に含む分子量が約3万のものである。

##### 樹脂 II

樹脂Iの場合と同様に、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート50部(0.32g当量)、ヒドロキシエチルメタクリレート10部(0.08g当量)、ブチルメタクリレート40部、エタノール100部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部を用いて重合反応を行ない、次いで塩化エチル20.6部(0.32g当量)、水134部



で変性し樹脂Ⅱを得た。このメタクリル系樹脂は、次のユニット



を分子鎖に含む分子量が約2.7万のものである。

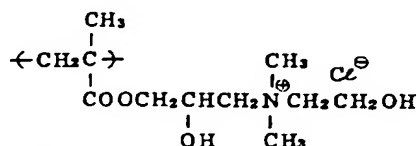
#### 樹脂Ⅲ

樹脂Ⅰの場合と同様に、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートの塩化メチル変性物の80%水溶液(三菱レーヨン製品)75部、メチルメタクリレート20部、ブチルメタクリレート20部、エタノール100部、及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部を用いて重合反応を行ない、次いで水110部を加え分子量が約2.5万の樹脂Ⅲを得た。

#### 樹脂Ⅳ

樹脂Ⅰの場合と同様に、4-ビニルピリジン60部(0.57g当量)、ヒドロキシエチルメタクリレート10部、ブチルメタクリレート30部、エ

でN,N-ジメチルアミノエタノール25部(0.28g当量)、及び水160部を用いて6時間変性反応を行ない樹脂Ⅴを得た。このメタクリル樹脂は、次のユニット



を分子鎖に含む分子量が約2.4万のものである。

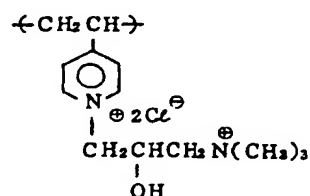
#### 比較樹脂Ⅰ

樹脂Ⅰの場合と同様に、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート5部(0.03g当量)、メチルメタクリレート95部、イソプロパノール100部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部を用いて重合反応を行ない、次いでモノクロ酢酸エチル3.9部(0.03g当量)、水40部、イソプロパノール54部で変性し、分子量が約3.5万の比較樹脂Ⅰを得た。

#### 比較樹脂Ⅱ

樹脂Ⅰの場合と同様に、N,N-ジメチルアミノ

タノール100部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部を用いて重合反応を行ない、次いで70℃で3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド107部(0.57g当量)、及び水235部を用いて6時間変性反応を行ない樹脂Ⅳを得た。この樹脂は、次のユニット



を分子鎖に含む分子量が約2.6万のものである。

#### 樹脂Ⅴ

樹脂Ⅰの場合と同様に、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート50部(0.28g当量)、メチルメタクリレート30部、シクロヘキシルメタクリレート20部、イソプロパノール100部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部を用いて重合反応を行ない、次いで70℃

エチルメタクリレートの塩化メチル変性物の80%水溶液(三菱レーヨン製品)125部、エタノール100部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部を用いて重合反応を行ない、のち水73部を加えて分子量が約2万の比較樹脂Ⅱを得た。

次に、上述の樹脂を用いた実施例及び比較例につき説明する。

実施例1~14、比較例1~14、参考例1~2

及1に記載の組成物10重量部を水/イソプロパノール(1/1重量比)溶媒90重量部に溶解した10%希釈液を、アンカー処理剤(東洋インキ社製アンカー処理剤アンダーラッカーRU、0.5g/m<sup>2</sup>)を施したポリエステル・フィルム(100ミクロン厚み)又はアンカー処理を施していないポリエステルフィルム(100ミクロン厚み)或いはコート紙にバーコーターを用いて固型分塗布量が4g/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

ついで乾燥させて記録用透明フィルムを得た。

上記実施例及び比較例で得た記録用シートに、更に市販の上質系インクジェット記録用紙(参考

例1)、及び実施例14に用いたコート紙(参考例2)を加えてインクジェット記録性を次の方法で評価した。

- (1). ドット濃度及びドット径の測定: さくらデンシトメーターPDM-5(小西写真工業社製)を使用した。
- (2). ドット径状の観察: 実顕顕微鏡で観察したドットの形状とエッジ部分○(円形でシャープ)×(不澄いでにじみ大)で評価した。
- (3). インク乾燥性: シャープカラーイメージプロッターIO-0700を用いテストパターンを記録し、1分後に紙に転写させて転写の有無により乾燥性を評価した。評価は、5(全く転写せず)4(1部転写あり)、3(転写あり)、2(転写かなりあり)、1(転写がひどい)の5段階で行なった。
- (4). 表面固有抵抗値: 20℃、60%相対湿度の条件下タケダ理研社製絶縁抵抗計TR-8601で測定した。
- (5). 記録インクの耐水性: 記録フィルムを水に浸

あつた。

本発明による実施例2、5、8の記録シートにX-YプロッターPL2000(横河電機製作所製)を用いて水性インクペン(黒・赤・黄・青)で描画したところ、各色の水性インクの画線、インクの乾燥性は良好で、優れた描画性を示しオーバーヘッドプロジェクター用フィルムとして最適であつた。

(以下余白)

没し30秒後にとり出して記録インクの流れ出しを観察評価した。○: 全く変化なし、△: ややあり、×: 全て流れ去つている。

結果を表-1に示す。

本発明による実施例1~13のインクジェット記録用透明シートにカラーイメージプリンター(シャープ社製IO-0700)を用いて印画したところ、比較例1~14に比べ水性インクの乾燥性に優れ、印画部は擦過しても全く脱落しない良好な密着性を示し、しかも印画した画像は色濃度が高く、かつ鮮明で、解像度が高く、カラーオーバーヘッドプロジェクター用フィルムとして最適であつた。一方、基材のポリエステルフィルムに印画した場合はインクが全く乾燥せず、ハジキが出て指触で脱落した。

実施例14のインクジェット記録用紙の印画物は、色濃度が高く鮮明で、解像度の高い画像が得られ、基材として用いた一般コート紙(参考例2)及び上質系のインクジェット記録用紙(参考例1)に比べて格段に優れたカラー画質を有するもので

表 - 1

実施例	使用素材・割合(固形分比)				基材	アンカー処理	インク・シエント記録性				塗膜性能			
	カチオン系合成樹脂	セルローズ誘導体	ポリビニルアルコール	ポリビニルピロリドン			インク乾燥性	ドット形状	ドット径(ミクロン)	ドット濃度(黒)	透明性	べとつき	記録インクの耐水性	表面固有抵抗値(Ω)
実施例 1	樹脂 I 80	MC 20	KP08 20	—	ポリエステル・フィルム	有	5	○	180	1.77	○	○	○	$6.2 \times 10^9$
2	50	10	50	—	—	—	5	○	190	1.78	○	○	○-△	$8.8 \times 10^9$
3	20	1	80	—	—	—	5	○	198	1.77	○	○	○-△	$1.2 \times 10^{10}$
4	樹脂 II 70	EC 10	—	K30 30	—	—	5	○	188	1.76	○	○	○	$6.9 \times 10^9$
5	50	5	—	50	—	—	5	○	193	1.80	○	○	○-△	$9.0 \times 10^9$
6	20	3	—	K90 80	—	—	5	○	200	1.79	○	○	○-△	$1.8 \times 10^{10}$
7	樹脂 III 80	HEC 10	GM14 10	K60 10	—	無	5	○	180	1.73	○	○	○	$8.0 \times 10^9$
8	40	7	30	30	—	—	5	○	188	1.76	○	○	○-△	$7.0 \times 10^9$
9	20	2	40	40	—	—	5	○	205	1.75	○	○	○-△	$9.8 \times 10^9$
10	樹脂 IV 60	MC 10	NH20 40	—	—	有	5	○	198	1.73	○	○	○	$7.6 \times 10^9$
11	50	10	—	K90 50	—	—	5	○	205	1.75	○	○	○-△	$7.9 \times 10^9$
12	樹脂 V 50	EC 8	KL05 50	—	—	無	5	○	197	1.74	○	○	○-△	$9.8 \times 10^9$
13	45	6	—	K90 55	—	—	5	○	205	1.76	○	○	○-△	$9.9 \times 10^9$
14	樹脂 III 40	HEC 10	GM14 30	30	コート紙	—	5	○	200	1.75	○	○	○-△	$8.8 \times 10^9$

表 - 1 ( 続き )

比較例 1	樹脂 I 100	—	—	—	ポリエステル・フィルム	有	3	△	198	1.60	○	○	○	$1.6 \times 10^9$
2	—	MC 100	—	—	—	—	4	△	170	1.68	○	○	△-×	$4.6 \times 10^{12}$
3	—	—	KP08 100	—	—	—	3-4	△-×	265	1.71	○	○-△	×	$9.2 \times 10^{13}$
4	—	—	—	K90 100	—	—	1	×	295	1.71	○	△	×	$8.6 \times 10^{13}$
5	樹脂 II 95	EC 10	KP08 2.5	2.5	—	—	3-4	△	193	1.68	○	○	○	$2.7 \times 10^9$
6	5	10	47.5	47.5	—	—	4	△	278	1.66	△	○-△	×	$3.8 \times 10^{11}$
7	50	HEC 40	25	25	—	—	4-5	○	178	1.69	△-×	○	△-×	$8.5 \times 10^9$
8	50	—	25	25	—	無	4	○	190	1.80	○	○	○-△	$8.2 \times 10^9$
9	樹脂 III 95	MC 40	2.5	2.5	—	有	4	△	185	1.64	△-×	○-△	△-×	$3.1 \times 10^9$
10	5	40	47.5	47.5	—	—	4	△	175	1.67	△-×	○	△-×	$4.1 \times 10^{11}$
11	95	—	2.5	2.5	—	無	3	△	193	1.66	○	○	○	$2.7 \times 10^9$
12	5	—	47.5	47.5	—	有	2-3	△	275	1.62	△	○-△	×	$3.5 \times 10^{11}$
13	比較樹脂 I 50	HEC 10	GM14 50	—	—	—	3-4	△	295	1.61	○	○	△-×	$3.9 \times 10^{12}$
14	比較樹脂 II 50	—	—	K90 50	—	—	4	△	300	1.66	○	△	△	$2.3 \times 10^9$
参考例 1	上質紙	—	—	—	—	—	5	×	310	1.10	—	—	—	$2.7 \times 10^{12}$
参考例 2	コート紙	—	—	—	—	—	5	△	280	1.70	—	—	—	$1.3 \times 10^{13}$

注) セルロース誘導体: MC (メチルセルロース、  
"マーボローズ" 松本油脂㈱の商品名)、  
EC (エチルセルロース、ハーキュレス㈱品)、  
HEC (ヒドロキシエチルセルロース、ハー  
キュレス㈱品)、  
ポリビニルアルコール: 全て日本合成化学工  
業㈱品—  
KP08 (鹸化度71-75モル%)、GM  
14 (86-89モル%)、NH20 (98  
-100モル%)、KL05 (78-82モ  
ル%)、  
ポリビニルピロリドン: 全て三菱油化バーデ  
イツシエ㈱品—  
ルビスコールK30 (分子量4万)、K90  
(63万)、K60 (41.6万)、

特許出願人 三菱油化フアイン株式会社

代理人 弁理士 長谷正久

代理人 弁理士 山本隆也